

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-338706**

(43)Date of publication of application : **27.11.2002**

(51)Int.Cl.

**C08J 5/18**

**B32B 27/30**

**C08L 27/16**

**C08L 33/10**

(21)Application number : **2001-146011** (71)Applicant : **DENKI KAGAKU KOGYO KK**

(22)Date of filing : **16.05.2001** (72)Inventor : **ARAKI ICHIRO  
II DAISUKE**

**(54) VINYLIDENE FLUORIDE BASED RESIN FILM**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface protection film comprising a fluorine based resin film with an excellent weather-resistance and an atmosphere-pollution resistance and capable of being adhered onto a soft base material and a base material required by a curved surface followability with no wrinkles, etc., and with a beautiful appearance.

**SOLUTION:** The vinylidene fluoride based resin film comprises 50-30 parts of vinylidene fluoride based resin and 50-70 parts of methacrylate based resin containing an acrylate having 1-8 carbon atoms. A tensile modulus of the film is 600 MPa or lower. The film of two layer-constitution is constituted by using the above film as a back surface layer and a film in which a composition of the vinylidene fluoride based resin is 50-100 parts and a composition of methacrylate based resin is 0-50 parts as a surface layer regarding the weather- resistance as important.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338706

(P2002-338706A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 J 5/18	C E W	C 0 8 J 5/18	C E W 4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 1 0 0
			D 4 J 0 0 2
C 0 8 L 27/16		C 0 8 L 27/16	
33/10		33/10	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-146011(P2001-146011)

(22) 出願日 平成13年5月16日 (2001. 5. 16)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 荒木 一郎

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 電

気化学工業株式会社内

(72) 発明者 伊井 大輔

群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 デ

ンカ化工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ化ビニリデン系樹脂フィルム

(57) 【要約】

【課題】 耐候性および耐大気汚染性に優れたフッ素系樹脂フィルムからなり、軟質基材や曲面追従性が求められる基材に、皺等がなく美麗に貼付することのできる表面保護フィルムを提供する。

【解決手段】 フッ化ビニリデン系樹脂50～30部、炭素数1～8のアクリル酸エステルを含むメタクリル酸エステル系樹脂50～70部からなり、引張弾性率が600MPa以下であるフッ化ビニリデン系樹脂フィルム。又、裏面層として上記のフィルムを用い、表面層は耐候性を重視して、フッ化ビニリデン系樹脂の組成を50～100部、メタクリル酸エステル系樹脂を0～50部とした、2層構成のフィルム。

(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化ビニリデン系樹脂50～300部、炭素数1～8のアクリル酸エステルを含むメタクリル酸エステル系樹脂50～70部からなり引張弾性率が60MPa以下であるフッ化ビニリデン系樹脂フィルム。

【請求項2】 フッ化ビニリデン系樹脂を50～100部、メタクリル酸エステル系樹脂0～50部を含有する樹脂組成物を用いた表面層と、請求項1のフィルムを裏面層として積層したフッ化ビニリデン系樹脂積層フィルム。

【請求項3】 破断伸びが100%以上である、請求項1～2のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂フィルム。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの裏面側に、印刷加工層を積層した耐候性装飾フィルム。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のフィルムの裏面側に、接着層を積層してなる保護フィルム。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの製造方法。

【請求項7】 請求項1～5のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを、他の熱可塑性樹脂フィルム基材に積層してなる積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性、耐汚染性等に優れ、かつ良好な柔軟性を有し、軟質基材や立体的な構造物等の表面保護用に用いられる、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムおよび該フィルムを積層してなる積層体に関する。尚、本発明で配合組成を表す単位「部」は、特に断らない限り樹脂合計100に対する質量基準の値である。

## 【0002】

【従来の技術】従来建築物の内外装用部材や自動車内外装に使用されるプラスチック板や金属板、その他の各種基材は、耐久性の向上や装飾を目的として、その表面を塗装したり、ポリ塩化ビニル系、ポリメタクリル酸エステル系、およびポリフッ素系フィルム等を表面保護フィルムとして、その表面に貼付することが広く行われている。その用途は、例えば壁紙や車輻、エレベーター等の内外装材用のほか、屋根材、壁材、雨どい、ガレージ、アーケード、サンルーム、農業用資材、テント地、看板、標識、ラベル、マーキングフィルム、家具、家電製品、トレイ、屋根瓦、窓ガラス用等多岐にわたっている。

【0003】近年、特にマーキングフィルム等の軟質フィルムや、表面が平滑でなく凹凸形状や、曲面形状をした構造物等の基材の表面に貼り合わせが可能でかつ耐候性を有する表面保護フィルムの要求が高くなっている。

2

従来このような要求に対応する技術としては、(1)表面に各種塗料を塗布する方法、(2)塩化ビニル系樹脂フィルムを貼付する方法、(3)アクリル系樹脂フィルムを貼付する方法、(4)フッ素系樹脂フィルムを貼付する方法などが挙げられる。

【0004】表面に塗料を塗布する方法(1)は、基材の柔軟性や形状によらず施工が可能であるが、塗装時に使用する溶剤の問題や、塗布自体に時間がかかる上、塗料の乾燥時間もあり施工時間が長い問題がある。また、耐候性を考えるとフッ素系樹脂塗料が必要となり、施工時間と材料費をコスト面での問題もある。

【0005】塩化ビニル系樹脂フィルムを貼付する方法(2)は、軟質塩化ビニル系樹脂フィルムを用いれば、基材の柔軟性や形状によらず施工が可能であるが、塩化ビニル系樹脂フィルム自体の耐候性や耐汚染性が乏しく、屋外での使用は適さず、その用途が限定される。

【0006】アクリル系樹脂フィルムを貼付する方法(3)は、比較的耐候性も良く安価であるメリットもあるが、柔軟性が乏しく、マーキングフィルム等の軟質フィルムや、凹凸形状や曲面形状の構造物等の基材では、貼付する際に表面保護フィルムに皺が入りやすく、使用が極めて困難である。

【0007】フッ素系樹脂フィルムを貼付する方法(4)は、耐候性、耐汚染性に優れるが、アクリル系樹脂フィルムと同様にフィルムは硬質であるため、軟質基材や曲面追従性が求められる箇所には使用が困難である。また、基材との接着性が乏しいため、特殊な接着剤の使用が必要であるとともに、コストが高い問題もある。

【0008】基材との接着性が改善されたフィルムとしては、例えば特開平1-262133号公報や特開平2-30528号公報に記載されているように、ポリフッ化ビニリデン系樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂の熔融混合樹脂組成物からなる単層フィルム又は積層フィルムがある。メタクリル酸エステル系樹脂として、柔軟性を有する共重合体を選択することにより、フィルムの柔軟性は改善されるが、これらのフィルムであっても、軟質基材や曲面追従性が求められる基材に使用するには不十分であり、更に柔軟性を改善したフィルムが求められていた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これらの問題点を解決し、フッ素系樹脂フィルムの特徴である耐候性、耐汚染性を保持し、他基材との接着性も保有し、かつこれまでの表面保護フィルムにはなかった優れた柔軟性を有することにより、軟質基材や曲面追従性が求められる基材に、皺等がなく美麗に貼付することのできる表面保護フィルムを提供することを課題とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、フッ化ビ

50

(3)

3

ニリデン系樹脂50～30部、炭素数1～8のアクリル酸エステルを含むメタクリル酸エステル系樹脂50～70部からなり引張弾性率が600MPa以下であるフッ化ビニリデン系樹脂フィルムである。又、フッ化ビニリデン系樹脂を50～100部、メタクリル酸エステル系樹脂0～50部を含有する樹脂組成物を用いた表面層と、前記のフィルムを裏面層として積層したフッ化ビニリデン系樹脂積層フィルムであっても良い。これらのフィルムの破断伸びは100%以上であることが好ましい。

【0011】一方で、本発明は、該フッ化ビニリデン系樹脂フィルムの裏面側に、印刷加工層を積層した装飾用フィルムであり、これらのフィルムの裏面側に、接着層を積層した耐候性の表面保護フィルム及び、該フィルムの製造法である。又、該フィルムを、他の熱可塑性樹脂フィルム基材に積層してなる積層体である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられるフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンの単独重合体若しくはフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合体としては例えばフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体などがある。

【0013】本発明でフッ化ビニリデン系樹脂に配合し柔軟性付与を目的に用いられるメタクリル酸エステル系樹脂としては、メタクリル酸メチルと炭素数1～8のアクリル酸エステルとの共重合体を用いる。炭素数1～8のアクリル酸エステルとしてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等が挙げられ、中でもアクリル酸ブチルが好適に使用される。メタクリル酸メチルに対し、モノマーのアクリル酸エステル成分は30モル%以下が好ましく特に好ましくは25モル%～5モル%の範囲にある。30モル%を越えるものでは、フィルムの製膜性が劣るので好ましくない。又、5モル%未満だとフッ化ビニリデン系樹脂とブレンドしても柔軟性を得ることが困難となる。

【0014】本発明の柔軟性を有するフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの配合比は、フッ化ビニリデン系樹脂50～30部、メタクリル酸エステル系樹脂50～70部からなる。好ましくはフッ化ビニリデン系樹脂45～35部、メタクリル酸エステル系樹脂55～65部、さらに好ましくはフッ化ビニリデン系樹脂43～37部、メタクリル酸エステル系樹脂57～63部である。

【0015】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの引張弾性率は600MPa以下であることが必要であり、好ましくは550MPa以下である。600MPaを越えると柔軟性が失われ、軟質基材へ貼り付けた場合その基材自体の柔軟性を損なってしまったり、凹凸形状

4

や曲面形状をした基材への貼付が困難となってしまう。本発明者等は、フッ化ビニリデン系樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂を、上記の組成で配合し溶解押出して製膜することにより、特異的に引張り弾性率が600MPa以下の柔軟性に優れたフィルムが得られることを見だし本発明に至った。

【0016】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの破断伸びは、フィルムの巻き方向および幅方向のいずれも100%以上であることが好ましく、更に好ましくは150%以上である。破断伸びが100%を下回ると伸び不足により、凹凸形状や曲面形状をした基材へ貼付けるとき、フィルムが追従しにくくなる場合がある。

【0017】フッ化ビニリデン系樹脂フィルム層は単層でも複層でも良いが、耐候性能を重視するならば表面層と裏面層からなる2層のものが好適に使用される。逆にコストを重視するならば単層が好適に使用される。また適宜、表面層と裏面層の間に複数の層を挿入することができる。3層以上の多層構造の場合の中間層の組成は、層間接着性の面から2層構造の表面層組成と裏面層組成の中間組成であることが好ましい。

【0018】2層構成フィルムの裏面層には、上述のフッ化ビニリデン系樹脂50～30部、炭素数1～8のアクリル酸エステルを含むメタクリル酸エステル系樹脂50～70部からなり引張弾性率が600MPa以下であるフィルムが使用される。

【0019】一方、2層構成フィルムの表面層で使用されるフッ化ビニリデン系樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体若しくはフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいい、共重合体としては例えばフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体などがある。またここでブレンドされるメタクリル酸エステル系樹脂とは、メタクリル酸メチルの単独重合体若しくはメタクリル酸メチルと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合可能な単量体としては、炭素数2～4のメタクリル酸エステル、アクリル酸ブチルをはじめとする炭素数1～8のアクリル酸エステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸及び、その他のエチレン性不飽和モノマー等がある。好ましくは、メタクリル酸メチルと炭素数1～8のアクリル酸エステルの共重合体であり、さらに好ましくはアクリル酸ブチルをモノマーとするメタクリル酸メチル共重合体である。

【0020】この表面層のフッ化ビニリデン系樹脂とメタクリル酸エステル系樹脂の配合比は、フッ化ビニリデン系樹脂を50～100部、メタクリル酸エステル系樹脂0～50部である。好ましくは、フッ化ビニリデン系樹脂60～95部、メタクリル酸エステル系樹脂40～5部、さらに好ましくはフッ化ビニリデン系樹脂65～90部、メタクリル酸エステル系樹脂35～10部であ

(4)

5

る。フッ化ビニリデン系樹脂が50部未満であると、フッ化ビニリデン系樹脂の持つ優れた耐候性が発現しにくくなる。

【0021】前記のように、この2層構成のフィルムの裏面層の引張弾性率は、600MPa以下であるが、これを該表面層と積層した2層フィルムの引張弾性率も、その柔軟性を保持するために、各層の厚み構成を調整することにより、600MPa以下とすることが好ましい。

【0022】これらフッ化ビニリデン系樹脂フィルムには、必要に応じて、顔料、紫外線吸収剤、安定化剤、酸化防止剤、艶消し剤、充填材および加工助剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0023】フッ化ビニリデン系樹脂フィルムに使用する顔料は、特に限定されるものではなく、無機系顔料、有機顔料、真珠顔料等使用できる。特に耐候性の点から無機系顔料や複合酸化物系の無機顔料が好適に使用される。フッ化ビニリデン系樹脂フィルムにおける顔料の添加量は、樹脂100部に対し0～50部、好ましくは1～30部である。100部を超えて添加した場合、フッ素系樹脂への分散性が著しく低下し外観不良を引き起こすとともに、本フィルムの特徴である柔軟性が失われ好ましくない。

【0024】次に紫外線吸収剤としては、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムに使用する樹脂と相溶性のあるものであれば良い。紫外線吸収剤の例としては、ベンゾトリアゾール系、オキサリックアシッド系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系及びその他多くの種類のものが使用できる。好ましくは、製造工程およびフィルムとして使用する際の揮散を最小限にするため、分子量が300以上の高分子量タイプの紫外線吸収剤が好適に使用される。

【0025】フッ化ビニリデン系樹脂フィルムにおける紫外線吸収剤の添加量は、樹脂100部に対し0.1～15部、好ましくは0.5～10部である。0.1部未満では紫外線吸収能力が乏しく、紫外線による劣化を抑制することが出来ない。また15部を超えて添加しても効果は変わらないばかりか、分散不良の原因となる他、コストも高くなる。なお、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムに顔料を添加しない場合は、紫外線吸収剤の添加が望ましい。これはフッ化ビニリデン系樹脂フィルム自身の耐候性は良好であるが、顔料を添加せず使用する場合には、紫外線が下地基材や接着剤層まで到達し、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムは劣化しないまでも、その下の層が先に劣化してしまい、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムが剥離する問題が生ずる可能性があるためである。

【0026】フッ化ビニリデン系樹脂フィルムの膜厚は、柔軟性を維持するため、50μm以下であることが望ましく、好ましくは3～30μmの範囲である。50

6

μmを越えると、フィルム自身の柔軟性はあっても、厚いためにフィルムに腰がでてしまい、軟質基材等と貼り合わせた後に、柔軟性能が阻害されてしまう。一方3μm未満ではフィルム自体の強度が低下するとともに、十分な耐候性能が得られない。

【0027】また本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの膜厚が薄い場合は特に、製造時や後加工時のハンドリング性の向上、該フィルムの使用直前までの表面保護を目的に、熔融押出成形による製造時に該フィルムの表面側に他の熱可塑性樹脂からなるフィルムを積層することが有効である。

【0028】ここで使用される熱可塑性樹脂フィルムとは、公知のものから広く選ぶ事ができるが、使用される状況によって適宜選定される。例えば軟質基材への積層の場合、製造工程内で貼り付けられる場合は、工程内での表面のハンドリング性と工程内での汚れ防止性などがあれば良いため、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、硬質塩化ビニル系樹脂等からなる硬質系フィルムや、ポリエチレン系樹脂、軟質塩化ビニル系樹脂、ナイロン系樹脂等からなる軟質系フィルムの何れも使用が可能であるが、ハンドリングの良さやコスト面、廃棄処理等を考慮すると、硬質系ではポリエステル系樹脂フィルム、軟質系では低密度ポリエチレン系樹脂フィルムが好適に使用される。一方、本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを、施工する表面が凹凸形状や曲面形状等複雑な表面の構造物に貼り合わせる場合は、本発明のフィルムと同様に柔軟性が求められるため、低密度ポリエチレン系樹脂、軟質塩化ビニル系樹脂、ナイロン系樹脂等からなる軟質系フィルムの選定が必要となる。

【0029】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは裏面側に、接着層を積層し保護フィルムとすることができる。接着層としては、通常アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系等の一般的な接着剤が用いられるが、これらに限定されるものではなく、天然ゴム、ポリイソブチレン、ブチルゴム、SBR等のゴム系粘着剤やアクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤等、広く公知のものから選ぶことができる。又、接着層の裏面には離型紙をつけて、使用時に離型紙を剥がして基材に貼り合わせる事ができる。

【0030】一方で本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは裏面側に、印刷加工層、接着層を順次積層し、装飾性を付与した表面保護フィルムとする事ができる。印刷方法としては、プラスチックフィルムに印刷する一般的な方法が使用できる。印刷された裏面側に接着層を設け装飾用保護フィルムとし、更に離型紙を付けることもできる。

【0031】本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは、各種の他の熱可塑性樹脂フィルム基材上に積層して、積層体として使用することができる。基材として

(5)

7

は、例えば塩化ビニル系樹脂よりなるマーキングフィルムや、テント地、ゴムシート等の柔軟性を有する基材が好適に用いられる。積層方法としては、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムの裏面に接着層を積層し各種基材と貼り合わせる方法や、あるいは基材の種類によっては熱を加えて融着させるいわゆる熱ラミネートが用いられる。

【0032】次に、本発明の製造方法について述べる。本発明のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの製膜は、熔融押出成形にて実施できる。また2層以上の構成の際には、複数の層を一体に結合する共押出成形法を採用することが望ましい。複数の押出成形機を利用して樹脂を熔融状態で接着せしめて多層とするTダイ使用の共押出成形法には、マルチマニホールドダイと称し、複数の樹脂層をシート状態にしたのち、接触させて接着する方法と、フィードブロックと称する合流装置を用い複数の樹脂を合流接着後、シート状に拡げる方法がある。またインフレーション成形法と称し、丸型ダイを使用する方法でも、フィードブロックを用いることにより、多層フィルムの製膜が可能である。

【0033】又本フッ化ビニリデン系樹脂フィルムの使用直前までの表面保護を目的に、該フィルムの表面側に熱可塑性樹脂フィルムを積層する方法としては、先に述べたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを製造する際に採用する複数の層を一体に結合する共押出成形法を採用し、フッ化ビニリデン系樹脂フィルム層と熱可塑性樹脂フィルム層とを同時に得ることができる。この場合、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムとの熱融着力が小さい熱可塑性樹脂の選定が必要となる。又、熱可塑性樹脂フィルムとなる市販の各種フィルムを予め用意し、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムを熔融押出成形しながら、Tダイより押し出されたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムが冷却固化する直前に、該熱可塑性樹脂フィルムを繰り出し、ニップロールにより一体化させる、いわゆる押出ラミネート法を用いることや、全く逆に熱可塑性樹脂フィルムを熔融押出成形しながら、予め用意しておいたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを繰り出し、押出ラミネート法にて一体化する方法も可能である。この際にもフッ化ビニリデン系樹脂フィルムとは熱融着力が小さい熱可塑性樹脂の選定が必要となる。熱可塑性樹脂フィルムもしくはフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに予め再剥離可能な粘着剤を塗布しておき一体化させる方法や、熱ラミネートにより一時的に一体化させる方法を採用することも可能である。

【0034】本フィルム層に紫外線吸収剤、顔料等の各種添加剤を混入する方法としては、樹脂と添加剤をあらかじめ混合しておき一般に使用される単軸押出機を使用して熔融混練する方法が採用できる。また分散性を向上させるため好適に用いられる方法として、高混練タイプの2軸押出機を使用する方法や高速回転型ミキサーを用い高温下であらかじめプレミキシング後単軸押出機にて

8

熔融混練する方法の採用により、表面状態の優れたフィルムを得ることができる。

【0035】

【実施例】以下実施例および比較例にて本説明をさらに詳細に説明する。但し本発明は以下の説明に限定されるものではない。

（実施例1）表1に示す配合割合にてフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの樹脂および添加剤を、ヘンシェルミキサーにてブレンドし、φ45mm2軸押出機によって混練しコンパウンドを得た。次にφ40mm単軸押出機を用いたTダイ法により、表1に示す膜厚のフィルムを押し出し、再剥離可能な市販のEVA系粘着剤の塗布されたPETフィルム（東レ社製ルミラー38μm）をTダイ下より繰り出しながら製膜し、2層のフィルムを得た。次に市販のアクリル系接着剤をフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに塗布し、塗布面に離型紙を貼り付け試料とした。なお引張特性の測定は、PETフィルムを剥がしたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムのみ形態で実施した。

【0036】（実施例2）表1に示す配合割合にてフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの樹脂および添加剤を、ヘンシェルミキサーにてブレンドし、φ40mm単軸押出機によって混練しコンパウンドを得た。次に本コンパウンドと市販のポリエチレン樹脂（三井化学製ミラソン）とを2台のφ40mm単軸押出機とマルチマニホールドダイスを用いた方法で、表1に示す膜厚のフッ化ビニリデン系フィルムと膜厚30μmのポリエチレン層の2層フィルムを得た。次に実施例1と同様に、市販のアクリル系接着剤をフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに塗布し、塗布面に離型紙を貼り付け試料とした。なお引張特性の測定は、ポリエチレンフィルムを剥がしたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムのみ形態で実施した。

【0037】（実施例3）表1に示す配合割合にて2層（表面層および裏面層）の耐候性フィルム用の樹脂および添加剤を、それぞれヘンシェルミキサーにてブレンドし、φ45mm2軸押出機によって混練しコンパウンドを得た。次に2台のφ40mm単軸押出機を用いたフィードブロック法により、表1に示す膜厚比率の2層のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを製膜した。次に実施例1と同様に、市販のアクリル系接着剤をフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに塗布し、塗布面に離型紙を貼り付け試料とした。なお引張特性の測定は、2層のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムのみ形態で実施した。

【0038】（比較例1）表2に示す通りの樹脂組成である以外は全て実施例1と同様にして、PETフィルム付きのフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに接着剤加工を施し離型紙を貼り付けた試料を得た。なお引張特性の測定は、PETフィルムを剥がしたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムのみ形態で実施した。

【0039】（比較例2）表2に示す通りの樹脂組成で

(6)

9

ある以外は全て実施例2と同様にして、ポリエチレンフィルム付きのフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに接着剤加工を施し離型紙を貼り付けた試料を得た。なお引張特性の測定は、ポリエチレンフィルムを剥がしたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムのみで実施した。

【0040】（比較例3）表2に示す通りの樹脂組成である以外は全て実施例3と同様にして、2層のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムに接着剤加工を施し離型紙を貼り付けた試料を得た。なお引張特性の測定は、2層のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムのみで実施した。

【0041】〔引張特性の評価〕得られたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを、JIS K6732に準拠した方法で引張試験を行い、引張弾性率および破断伸びを測定した。なお装置は、島津製作所社製引張試験機を用い、引張速度200mm/分で行った。

【0042】実施例1～3については、フィルムの巻方向、幅方向ともに引張弾性率が600MPa以下であり、かつ破断伸びが150%以上であることが確認された。一方、比較例1～3は全て引張弾性率が600MPa以上であることを確認した。また、比較例1について

【0043】〔貼付加工性の評価〕基材への貼付加工性を評価するため、市販の亜鉛鍍金鋼板（10cm×25cm×厚さ0.6mm）を長手方向に対して5cm間隔\*

10

\*で90°曲げ加工を、外側、内側、内側、外側の順番で行い、凸型形状の鋼板とした。この鋼板の凸型表面に実施例および比較例で得られた接着剤塗布加工されたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを離型紙を剥がしたのち貼り付け、その貼り付け易さ、および貼り付け後の表面状態を評価した。評価は、○：容易に貼り付け可能、表面良好。△：貼付がやや困難、表面に軽微な皺発生。×：貼り付けが非常に困難、表面に皺が入り易い、とした。なお、実施例1および比較例1のPETフィルムは離型紙を剥ぎ取る前に予め剥いておき、実施例2および比較例2のポリエチレンフィルムは、鋼板への貼付後、表面から剥がした。

【0044】実施例1～3については、何れもフィルムに程良い柔軟性があり、鋼板の折り曲げ部も問題なく簡単に貼り付けることが出来た。比較例1はフィルムが硬く貼り付けが困難であり、特に90°外向きに曲げて貼る部分では、折り曲げ部とフィルムの間に微少な空間が空いてしまった。皺が入り易いため、引張ながら貼り付けていたところ、フィルムが裂けてしまい貼り付け困難となった。比較例2および3についても、比較例1ほどではないものの、柔軟性があるとは言えず、やや貼付が困難であった。

【0045】

【表1】

				実施例1	実施例2	実施例3		
				単層	単層	表層	裏層	
フッ化ビニリデン系樹脂フィルム	ポリフッ化ビニリデン系樹脂	MP10	アウジモント社	—	—	—	20	
		カイナー9000	アトフィナ社	40	30	—	—	
		カイナー1000	アトフィナ社	—	12	—	18	
		KF #1100	呉羽化学工業社	—	—	40	—	
		KF #850	呉羽化学工業社	—	—	40	—	
	共重合アクリル系樹脂	ハイパットHBS	三菱レイヨン社	60	58	20	62	
		アクリハットMD	三菱レイヨン社	—	—	—	—	
	アクリル系樹脂	紫外線吸収剤	LA-31	旭電化社	2	2	—	2
	膜厚(μm)			30	20	10	20	
	引張弾性率	フィルムの巻方向(MPa)			454	502	534	
フィルムの幅方向(MPa)			439	480	521			
破断伸び		フィルムの巻方向(%)			198	235	269	
		フィルムの幅方向(%)			237	272	345	
基材への貼付加工性				○	○	○		

【0046】

※ ※【表2】

				比較例1	比較例2	比較例3	
				単層	単層	表層	裏層
フッ化ビニリデン系樹脂フィルム	ポリフッ化ビニリデン系樹脂	MP10	アウジモント社	—	—	—	10
		カイナ-9000	アトフィナ社	40	30	—	—
		カイナ-1000	アトフィナ社	—	30	—	10
		KF #1100	呉羽化学工業社	—	—	40	—
		KF #850	呉羽化学工業社	—	—	40	—
	共重合アクリル系樹脂	ハイパットHBS	三菱レイオン社	—	40	—	80
		アクリハットMD	三菱レイオン社	60	—	20	—
		紫外線吸収剤	LA-31	2	2	—	2
		膜厚(μm)		30	50	10	20
		引張弾性率		フィルムの巻方向(MPa)	1235	696	793
		フィルムの幅方向(MPa)	1205	774	759		
破断伸び	フィルムの巻方向(%)		180	335	214		
	フィルムの幅方向(%)		10	530	229		
基材への貼付加工性				×	△	△	

【0047】（発明の効果）本発明によって得られるフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは、耐候性、耐大気汚

(7)

11

染性等が優れるとともに、安価であり、かつこれまでの  
長期耐久性保護フィルムにはなかった柔軟性を保持す  
る。従って軟質基材や複雑な形状をする表面等への優れ

12

た貼り付け加工性を有するため、幅広い用途への使用が  
可能となる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA26 AA33 AF20 AF20Y  
AF21 AF21Y AF26 AF55  
AF57 AH03 AH07 BA01 BB06  
BC01 BC02  
4F100 AK01D AK19A AK19B AK25A  
AK25B AL05A AL05B BA02  
BA04 BA10A BA10B BA10C  
BA10D GB07 GB32 HB31A  
JB16D JK07A JL06 JL11C  
YY00A  
4J002 BD142 BG051 FD050 GL00  
GN00